

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
(11) KOKAI PATENT NO. SHO 51[1976]-119088

(43) Publication Date: October 19, 1976

(51) Int. Cl.²: C08B 3/16

C08B 3/22

(52) Japanese Cl.: 26(1)B211

Sequence Nos. for Office Use: 7253 45

No. of Inventions: 1 (Total of 5 pages)

Examination Request: Not requested

(21) Application No.: Sho 50[1975]-43378

(22) Application Date: April 11, 1975

METHOD FOR THE MANUFACTURE OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT CELLULOSE
ESTER

Inventor: Isamu Iwami
Asahi Dow K.K.
1-3-1 Yako
Kawasaki-ku, Kawasaki
Kanagawa

Inventor: Teruo Katayose
Asahi Dow K.K.
1-3-1 Yako
Kawasaki-ku, Kawasaki
Kanagawa

Inventor: Koichi Horiguchi
Asahi Dow K.K.
1-3-1 Yako
Kawasaki-ku, Kawasaki
Kanagawa

Inventor: Masami Yamaguchi
Asahi Dow K.K.
1-3-1 Yako
Kawasaki-ku, Kawasaki
Kanagawa

Applicant: Asahi Dow K.K.
1-1-2 Yuraku-cho
Chiyoda-ku, Tokyo

[There are no amendments to this patent.]

CLAIM

A method for the manufacture of a low-molecular-weight cellulose organic acid ester, characterized by heating cellulose acetate with a saturated or unsaturated organic acid at a temperature above 30°C in the presence of a cation exchange resin, wherein the resulting cellulose organic acid ester has a lower molecular weight than the starting cellulose acetate and at least a portion is acetate.

DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

The present invention concerns a method for the manufacture of low-molecular-weight cellulose organic acid esters; it is an objective of the present invention to provide an economic and easy method for making high-purity low-molecular-weight cellulose organic acid esters by heating cellulose acetate with an organic acid in the presence of a cation exchange resin.

Low-molecular-weight cellulose organic acid esters have excellent properties such as solubility, miscibility, flowability, etc., and have been widely used in coatings, etc. It is well known that such low-molecular-weight cellulose organic acid esters can be obtained by decomposition of the main chain of high-molecular-weight cellulose organic acid esters.

In general, decomposition of the main chain of cellulose derivatives can be done by mechanical means, thermal means, radiation, oxidation, acid hydrolysis, etc. Of these, oxidation and acid hydrolysis are well known. For oxidation and acid hydrolysis, air or peroxides is/are used. However, air oxidation is very slow. Oxidation by peroxide is fast, but residual peroxide removal is difficult and there are some side reactions. The acid hydrolysis of cellulose esters may accompany not only the main chain decomposition, but also hydrolysis of the pendent ester portion, resulting in a reduced degree of substitution, and after the reaction it is necessary to remove the acid used as a catalyst by a cumbersome process using a neutralizing agent. Also, the reactor has to be acid-resistant. The degree of substitution is the value of the average number of substitutions of the three hydroxy groups per anhydrous glucose constituting cellulose. Main chain decomposition without lowering the degree of substitution is disclosed in U.S. Patent

Nos. 3,386,932, 3,391,135, etc. While difficulties in the acid hydrolysis process are partially overcome, there are still problems with acid removal and the reactor.

A minute amount of acid or inorganic salt in low-molecular-weight cellulose organic acid esters often cause discoloration, which is a fatal defect in the case of coatings. It is well known that of such acids used as catalysts, H_2SO_4 easily bonds with cellulose, so it is difficult to remove, and HCl , HClO_4 , and BF_3 form undesirable salts in neutralization.

It is an objective of the present invention to overcome such problems and to provide a method for the economical manufacture of high-purity low-molecular-weight cellulose organic acid esters.

Namely, the present invention concerns a method for the manufacture of a low-molecular-weight cellulose organic acid ester, characterized by heating cellulose acetate with a saturated or unsaturated organic acid at a temperature above 30°C in the presence of a cation exchange resin, wherein the resulting cellulose organic acid ester has a lower molecular weight than the starting cellulose acetate and at least a portion is acetate.

Cellulose acetate is a macromolecule having large pendent acetyl groups; it appears that a solid cation exchange resin which is a rigid macromolecule itself, approaches the main chain with difficulty, thus its reaction with the main chain is expected to be very weak. However, we have made an unexpected discovery that strong main-chain decomposition occurs when cellulose acetate is heated with an organic acid in the presence of a cation exchange resin and when organic acids other than acetic acid are used, cellulose acetate mixtures with other organic acid esters are formed. The present invention is based on such a discovery.

The cation exchange resins favorably used in the present invention are strong-acid cation exchange resins having a sulfonic acid group as the main functional group as well as weak-acid cation exchange resins having a carboxy group as the main functional group that are weaker than the strong-acid cation exchange resins with regard to main-chain scission action. Specific examples of cation exchange resins that can be used in the present invention include Dowex 50W, Dowex MSC-1, etc., of the Dow Co.; Amberlite IR 118, Amberlite 120B, Amberlyst 15, Amberlyst XN-1004, etc., of the Rohm & Haas Co.; and Diaion SK1A, Diaion PK204, etc., of the Mitsubishi Kasei Kogyo Co. In short, cation exchange resins having a sulfonic acid group as the main functional group are good. There are many substances other than those described above that can be used.

Cation exchange resins can be used in a batch process by heating cellulose acetate, an organic acid, cation exchange resin, and solvent, if needed, in a reactor, or in a continuous process by passing a feed solution consisting of cellulose acetate, an organic acid, and solvent, if needed, through a tubular reactor packed with a cation exchange resin.

The amount of cation exchange resin used should be above 5% (wt%, same hereafter) of cellulose acetate starting material in the batch process. Below 5%, the reaction is too slow, thus not favored. While there is no upper limit, in the batch process, below 50% is a practical limit.

There are no specific limitations on the degree of polymerization and degree of substitution of cellulose acetate used as the starting material of the present invention. The degree of substitution of cellulose acetate starting material can be chosen according to the degree of substitution desired for the low-molecular-weight cellulose organic acid ester. With a degree of substitution below 2, products have a high moisture absorption, while with a degree of substitution above 2.5, the starting material has a low solubility in organic acids, thus often a solvent is needed to carry out the reaction, so a degree of substitution in the range of 2-2.5 is practical. However, a degree of substitution below 2 or above 2.5 can be used for special applications such as hydrophilic coatings, solvent-resistant coatings, etc.

When acetic acid is used for the organic acid in the present invention, cellulose acetate having a lower molecular weight than the starting material is obtained. When an organic acid other than acetic acid is used, a mixed ester of cellulose acetate and another organic acid ester with a lower molecular weight than the starting material is obtained. The organic acids other than acetic acid may be various saturated acids and unsaturated acids, while acids especially preferred are organic acids of 3-6 carbon atoms, e.g., saturated acids such as propionic acid, butyric acid, valeric acid, etc.; unsaturated acids such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, sorbic acid, etc. In the case of long-chain fatty acids of 7 or more carbon atoms and aromatic organic acids, their incorporation into the mixed esters is smaller than that of acids of 3-6 carbon atoms.

When the cellulose acetate starting material is insoluble in organic acids or when a low viscosity is desired for the reaction systems, solvents may be added as desired. The solvents may be any substances that dissolve the cellulose acetate starting material and have no adverse effects on the reaction, e.g., hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, ethers, ketones, amides, sulfoxides, etc., and mixtures thereof. Water and alcohols result in a reduced degree of substitution, thus they are not favored when retention of the degree of substitution is required.

Compositions can be varied widely. Excluding the cation exchange resin, practical compositions contain 5-50% of cellulose acetate and 95-50% of an organic acid. A portion of the organic acid may be replaced by a solvent. When a lowering of the degree of substitution during the reaction is not desirable, a lower water content in the reaction system is desirable, with a water content below 2% being especially desirable.

At a reaction temperature below 30°C, the reaction is slow, thus not practical. The higher the reaction temperature, the higher the reaction rate and the lower the cation exchange resin service life. A reaction temperature below 130°C is desired, and 50-100°C is preferred.

Upon completion of the reaction, neutralization is not necessary, and simple separation of the cation exchange resin from the reaction mixture results in removal of the catalyst.

Next, specific examples of the present invention are illustrated. However, the present invention is not limited to such examples.

APPLICATION EXAMPLE 1

In a 300-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g in acetone) and 135 g of acetic acid were added; the resulting mixture was heated at 80°C for complete dissolution, treated with 5 g of cation exchange resin Amberlyst 15 (product of Rohm & Haas Co.), heated at 80°C for 2 h, filtered from the cation exchange resin, poured into a large amount of water, filtered, washed with water until the filtrate was neutral, and dried in vacuo at 80°C for 20 h.

Analysis of the product according to ASTM D871-63 showed an acetyl degree of substitution of 2.38 and limiting viscosity in acetone at 30°C (hereafter referred to simply as limiting viscosity) of 0.43 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 2

In a 300-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g) and 135 g of butyric acid were added; the resulting mixture was heated at 80°C for complete dissolution, treated with 5 g of cation exchange resin Dowex MSC-1 (product of Dow Co., H⁺ type), and heated at 80°C for 2 h, then the product was purified similarly as in Application Example 1. Analysis of the product according to ASTM 871 showed an acetyl degree of substitution of 2.28, butyryl degree of substitution of 0.10, and limiting viscosity of 0.42 dL/g.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

Application Example 2 was repeated without using the cation exchange resin. Analysis of the product showed an acetyl degree of substitution of 2.40, butyryl degree of substitution of 0, and limiting viscosity of 1.14 dL/g.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

Application Example 2 was repeated with a reaction at 20°C for 48 h to obtain a product with an acetyl degree of substitution of 2.37, butyryl degree of substitution of 0.02, and limiting viscosity of 1.05 dL/g.

APPLICATION EXAMPLES 3-6

Application Example 2 was repeated with the addition of water in the reaction system to a water content of 1%, 2%, 3%, and 5% with a reaction at 80°C for 2 h. Analytical results of the products are given in Table 1.

Table 1

	Water content	Acetyl degree of substitution	Butyryl degree of substitution	Limiting viscosity
Application Example 3	1%	2.29	0.10	0.41 dL/g
Application Example 4	2%	2.27	0.09	0.41 dL/g
Application Example 5	3%	2.10	0.07	0.43 dL/g
Application Example 6	5%	1.70	0.03	0.45 dL/g

APPLICATION EXAMPLES 7-10

Application Example 2 was repeated with replacement of the Dowex MSC-1 by four resins—strong-acid cation exchange resins Amberlite IR 121 of Rohm & Haas Co. (Application Example 7), Diaion SK1A of Mitsubishi Kasei Kogyo Co. (Application Example 8), and Dowex 50 WX of Dow Co. (Application Example 9), as well as weak-acid cation exchange resin Amberlite IRC-84 of Rohm & Haas Co. (Application Example 10)—with a reaction at 80°C for 4 h otherwise the same as in Application Example 2. Products were purified similarly as in Application Example 1. Analytical results of products are shown in Table 2.

Table 2

	Acetyl degree of substitution	Butyryl degree of substitution	Limiting viscosity
Application Example 7	2.14	0.25	0.26 dL/g
Application Example 8	2.15	0.24	0.27 dL/g
Application Example 9	2.12	0.26	0.29 dL/g
Application Example 10	2.30	0.08	0.97 dL/g

APPLICATION EXAMPLE 11

In a 500-mL glass reactor, 20 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.60, limiting viscosity 1.23 dL/g) and 85 g of dioxane were heated at 100°C for dissolution, treated with 200 g of oleic acid and 10 g of Amberlyst 15, and heated at 100°C for 2 h for the reaction. The reaction product was purified similarly as in Application Example 1, and excess oleic acid was removed by washing with ethanol. Analysis of the product showed an acetyl degree of substitution of 2.50, oleyl degree of substitution of 0.03, and limiting viscosity of 0.26 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 12

In a 500-mL glass reactor, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.23, limiting viscosity 1.10 dL/g) and 85 g of acetone were heated at 50°C for dissolution, treated with 120 g of methacrylic acid, 1 g of hydroquinone, and 3 g of Amberlyst 15, and heated at 50°C for 6 h for the reaction. The reaction product was purified similarly as in Application Example 1. Analysis of the product showed an acetyl degree of substitution of 2.13, methacryloyl degree of substitution of 0.07, and limiting viscosity of 0.46 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 13

In a 500-mL glass reactor, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 1.92, limiting viscosity 1.05 dL/g) and 85 g of dioxane were heated at 80°C for dissolution, treated with 12.0 g of crotonic acid, 1 g of hydroquinone, and 5 g of Amberlyst 15, and heated at 80°C for 2 h for the reaction. The reaction product was purified similarly as in Application Example 1. Analysis of the product showed an acetyl degree of substitution of 1.83, crotonyl degree of substitution of 0.07, and limiting viscosity of 0.42 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 14

A slurry of 100 g of cation exchange resin Amberlyst 15 in acetic acid was packed in a glass tube with an inner diameter of 2 cm and length of 60 cm fitted with a heated jacket, which was then heated by circulating 85°C water. A solution made from 10 parts of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g) and 90 parts of acetic acid at 80°C was added to the top of the glass tube at a rate of 0.8 mL/min and discharged from the bottom of the glass tube. The composition of the discharged solution became constant after 3 h, reaching about the same concentration as the feed material. The discharged solution was poured into a large amount of water, then the precipitated reaction product was purified similarly as in Application Example 1 and analyzed, showing an acetyl degree of substitution of 2.36 and limiting viscosity of 0.40 dL/g.

According to the process of the present invention using cation exchange resins in place of conventional liquid acids as catalysts, catalyst removal after the reaction is extremely easy, requiring no neutralization, and catalysts can be completely removed by ordinary solid-liquid separation such as filtering, centrifugal separation, etc. Therefore, there will be no catalysts or catalyst-originated impurities present in the product, and the products are highly pure with properties that are desirable for applications as coatings.

Since there are no problems of acid-caused corrosion of equipment, no need for the use of expensive reactors is also an advantage. Furthermore, cation exchange resins can be used repeatedly, which is a great advantage.

PHOENIX

TRANSLATIONS

...the height of Excellence...

Japanese Kokai Patent No. 51-119088

Translated from Japanese into English
by Phoenix Translations Code No. 51-2549

2110-A White Horse Trail, Austin, TX 78757 Phone: (512) 343-8389,
Toll-free: 877-452-1348, Fax: (512) 343-6721, Email: phoenixtranslations@ev1.net

Customer P.O. No.: None Given



特 許 願 (1)

(2000円)

昭和50年4月11日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 テイブシシリコウ
低分子量セルロースエステルセイボウの製法
2. 発明者 カワサキシカワサキタヤコウ
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 イフミ イナム
アサヒ 旭ダウ株式会社内 岩見 勇
3. 特許出願人 チヨダクコウカクサコフ (他3名)
東京都千代田区有楽町1丁目 1番2号
アサヒ 旭ダウ株式会社 番地前
取締役社長 ホリ 堀 フカシ 保

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 願書副本 1通

④ 上記に関する書類送付等一切の御連絡は下記にお願ひ致します。

〒100 東京都千代田区有楽町1-12

旭化成工業株式会社 特許部

方式
査

印代

50 043378

明 細 書

1. 発明の名称

低分子量セルロースエステルセロースの製法

2. 特許請求の範囲

セルロース酢酸エステルをカチオン交換樹脂の存在下、飽和もしくは不飽和有機酸と30℃以上に加熱することにより、得られたセルロース有機酸エステルが発原料のセルロース酢酸エステルよりも低分子量化され、かつ少くとも一部が酢酸エステル化されていることを特徴とするセルロース有機酸エステルの製法。

3. 発明の詳細の説明

本発明は低分子量セルロース有機酸エステルの製法に関するものであり、セルロース酢酸エステルをカチオン交換樹脂の存在下、有機酸と加熱することにより、高純度の低分子量セルロース有機酸エステルを容易に経済的に製造する方法を提供することを目的とする。

低分子量セルロース有機酸エステルは溶解性、配和性、流動性などにすぐれた特性を示し、コー

⑭ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-119088

⑬公開日 昭51.(1976) 10.19

⑫特願昭 50-43378

⑫出願日 昭50.(1975) 4.11

審査請求 未請求

(全5頁)

庁内整理番号

7250 45

⑫日本分類

2611B211

⑫Int.Cl²

C08B 3/16

C08B 3/22

ティング材料などに広い用途を有する。このような低分子量セルロース有機酸エステルが高分子量セルロース有機酸エステルの主鎖の分解により得られることはよく知られている。

一般にセルロース誘導体の主鎖の分解には、機械的方法、熱による方法、放射線による方法、酸化による方法および酸による加水分解方法などがある。このうち、酸化による方法と酸による加水分解方法がよく知られている。酸化による主鎖の分解方法には空気もしくは過酸化水素を用いるが、空気酸化では分解速度が遅く、過酸化水素酸化では分解速度は速いが、残存過酸化水素の除去が困難であり、副反応を伴うなどの難点がある。また、酸による加水分解方法はセルロースエステルの場合、主鎖の分解のみならず、側鎖のエステル部分の加水分解を伴い置換度が低下しやすく、かつ反応後、触媒として用いた酸の除去に煩雑な操作と中和剤を必要とし、反応器に耐酸性の材質を用いる必要がある。なお、脱酸度とはセルロースを構成している無水グルコースあたり3個の水酸基のうち平

均何個の水酸基が置換されているかを示す値である。置換度を低下させずに主鎖を分解する方法として、米国特許第3,386,932号、第3,391,135号などが提出されており、前記した酸加水分解法の難点の一部は解決されたが、反応後の酸除去の問題、反応器材質の問題は解決されていない。

低分子量セルロース有機酸エステルはコーティング関係に使われる時、微量の酸あるいは無機塩の存在が着色を招き致命的欠陥となる場合が多いので製品中へのこれらの残存は好ましくない。しかるに、触媒としてよく使われる酸のうち、 H_2SO_4 はセルロースと結合し易く、除去しにくいことはよく知られており、 HCl 、 $HOClO_4$ 、 BF_3 にしても中和処理により生成した塩の存在は好ましいことではない。

本発明の目的は前記難点を克服し、高純度の低分子量セルロース有機酸エステルを経済的に製造する方法を提供することにある。

すなわち、本発明はセルロース酢酸エステルを出発原料とし、カチオン交換樹脂の存在下、飽和

もしくは不飽和有機酸と30℃以上に加熱することにより、得られたセルロース有機酸エステルが、出発原料よりも低分子量化され、かつ少なくとも一部が酢酸エステル化されていることを特徴とするセルロース有機酸エステルの製法である。

セルロース酢酸エステルは巨大分子であり、しかも側鎖として大きなアセチル基を有するので、固体のカチオン交換樹脂のごとく、それ自体、剛直な巨大分子は立体的に主鎖に接近しにくく、主鎖に対する作用は非常に弱いと予想されるが、本発明者らはセルロース酢酸エステルをカチオン交換樹脂の存在下、有機酸と加熱したところ、予想外にも強力な主鎖分解作用があることを見出し、しかも酢酸以外の有機酸を用いた場合、セルロースの酢酸および酢酸以外の有機酸混合エステルを生成する作用があることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成したものである。

本発明において使用されるカチオン交換樹脂は、主要官能基としてスルホン酸基を有する強酸性カチオン交換樹脂がよく、主要官能基としてカルボ

ン酸基を有する弱酸性カチオン交換樹脂は、主鎖切断の作用が強酸性カチオン交換樹脂より小さい。本発明の方法において使用するのに好適なカチオン交換樹脂の一例を具体的にあげると、ダウ社製のダウエックス50W、ダウエックスMS0-1など、ローム・アンド・ハース社製のアンバーライトIR-118、アンバーライト120B、アンバーリスト15、アンバーリストXN-1004など、三菱化成工業社製のダイヤイオンSK1A、ダイヤイオンRK204などがあるが、要するに主要官能基としてスルホン酸基を有するカチオン交換樹脂がよく、上記以外にも数多くの種類を使い得る。

カチオン交換樹脂の使用方法は、反応器にセルロース酢酸エステル、有機酸およびカチオン交換樹脂と必要によつては溶剤を仕込み、加熱するバッチ式に用いるか、もしくはカチオン交換樹脂を反応筒に充填し、それにセルロース酢酸エステル、有機酸および必要によつて溶剤からなる仕込液を加熱した状態で接触、通過させ、反応させる連続

式に用いてもよい。

カチオン交換樹脂の使用量はバッチ式の場合、原料であるセルロース酢酸エステルの5%（重量%、以下同じ）以上用いるのが好ましく、5%以下では反応速度が小さくなり実用的ではない。使用量の上限は特にないが、バッチ式の場合、50%以下が実用的な範囲である。

本発明において原料として用いるセルロース酢酸エステルの重合度、置換度については特に限定はなく、原料のセルロース酢酸エステルの置換度は所望する低分子量セルロース有機酸エステルの置換度に応じて選択することができるが、置換度が2より小さい場合は、生成物の吸湿性が大きくなり、また置換度2.5以上の場合は、原料の有機酸に対する溶解度が小さくなり、反応進行に溶剤が必要となる場合が多いので、置換度2～2.5が実用的である。しかし、親水性コーティング剤あるいは耐溶剤性コーティング剤など特殊な用途を目的とする場合は置換度2以下または置換度2.5以上のものも使い得る。

シドなどであり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。水およびアルコールは置換度の低下を招くので、置換度の維持が必要な場合は好ましくない。

仕込組成は広範囲に変えることが出来るが、カチオン交換樹脂をのぞいた組成はセルロース酢酸エステル5～50%、有機酸95～50%の組成が実用的な範囲であり、有機酸の一部は溶剤によつて置換し得る。反応中の置換度の低下が好ましくない場合は、反応系中に存在する水分は少ない方がよく、2%以下が望ましい。

反応温度は30℃以下では反応速度が小さく実用的でない。反応温度が高いほど反応速度は大きくなるが、カチオン交換樹脂の寿命の低下がおこるので、130℃以下が望ましく、特に50～100℃の範囲が望ましい。

反応終了後、中和処理は不要であり、カチオン交換樹脂を反応液から分離するだけで、触媒を除去できる。

次に実施例によつて本発明の具体例を示すが、

本発明において有機酸として酢酸を用いる場合は、出発原料より低分子置換されたセルロース酢酸エステルが得られ、酢酸以外の有機酸を用いる場合は、出発原料より低分子置換されたセルロース酢酸該有機酸混合エステルが得られる。酢酸以外の有機酸としては各種の飽和酸、不飽和酸を用いることができるが、特に適しているのは炭素数3～6の有機酸であり、例えばプロピオン酸、酪酸、バレリアン酸等の飽和酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸等の不飽和酸である。炭素数7以上の長鎖脂肪酸、芳香族有機酸の場合は混合エステル中に導入される割合が炭素数3～6の場合より小さくなる。

原料のセルロース酢酸エステルが使用する有機酸に不溶の場合、あるいは反応系の粘度を低下させたい場合など、都合によつて溶剤を添加することもできる。溶剤としては、原料のセルロース酢酸エステルを溶解し、しかも反応を阻害しないものであればよい。例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、ケトン、アミド、スルホキ

本発明はこれによつて限定されるものではない。

実施例1

セルロース酢酸エステル（置換度2.40、アセトン溶液中での極限粘度1.15 dl/g）15g、酢酸135gを攪拌機付の300 ml容ガラス製反応器中に入れ、80℃で完全に溶解させた。溶解後、カチオン交換樹脂「アンバーリスト15」（ローム・アンド・ハース社製）5gを添加し、80℃において2時間反応させた後、内容物を濾過し、カチオン交換樹脂を除去した。次に濾液を大量の水に注ぎ、生成物を析出させ、濾過し、濾液が中性になるまで水洗した後、真空乾燥器中、80℃、20時間乾燥した。

得られた生成物はASTM D871-63により分析した。分析値はアセチル基置換度2.38、アセトン中30℃における極限粘度（以下の実施例においては、単に極限粘度と略記する）0.43 dl/gであつた。

実施例2

セルロース酢酸エステル（置換度2.40、極限

粘度1.15 dl/g）15g、酪酸135gを攪拌機付の300 ml容ガラス製反応器中に入れ、80℃で完全に溶解させた。溶解後、カチオン交換樹脂「ダウエックスMSC-1」（ダウ社製、H⁺型）5gを添加し、80℃において2時間反応させた。生成物の精製は実施例1と同じ方法で行ない、分析はASTM 817にしたがつて行つた。生成物の分析値はアセチル基置換度2.28、ブチリル基置換度0.10であり、極限粘度は0.42 dl/gであつた。

比較例1

カチオン交換樹脂を添加しない他は実施例2と同じ組成、同じ条件で反応させた。生成物の分析値はアセチル基置換度2.40、ブチリル基置換度0であり、極限粘度1.14 dl/gであつた。

比較例2

実施例2と同じ仕込組成液を20℃において48時間反応させた。生成物はアセチル基置換度2.37、ブチリル基置換度0.02であり、極限粘度1.05 dl/gであつた。

実施例 3 ~ 6

実施例 2 と同じ仕込組成液に、反応系の水分量が 1%、2%、3%、5% になるように水を添加し、80℃において2時間反応させた。生成物の分析の結果は表 1 に示される。

表 1

	水分	アセチル基 置換度	ブチリル基 置換度	極限粘度
実施例 3	1%	2.29	0.10	0.41 dl/g
4	2%	2.27	0.09	0.41
5	3%	2.10	0.07	0.43
6	5%	1.70	0.03	0.45

実施例 7 ~ 10

実施例 2 のダウエックス MSO-1 の代りに強酸性カチオン交換樹脂として、アンバーライト I R - 1 2 1 ローム・アンド・ハース社製（実施例 7）、ダイヤイオン SK 1 A 三菱化成工業社製（実施例 8）ダウエックス 50 WX デ

パーリスト 15 10g を添加し、100℃において2時間反応させた。生成物の精製は実施例 1 と同じ方法で行い、過剰のオレイン酸はエタノールで洗浄し除去した。生成物の分析値はアセチル基置換度 2.50、オレイル基置換度 0.03 であり、極限粘度は 0.26 dl/g であった。

実施例 12

セルロース酢酸エステル（置換度 2.23、極限粘度 1.10 dl/g）15g、アセトン 85g を攪拌機付の 500 ml 容ガラス製反応器中に入れ、50℃で溶解後、メタクリル酸 120g、ヒドロキノン 1g、アンパーリスト 15 3g を添加し、50℃において6時間反応させた。生成物の精製は実施例 1 と同じ方法で行い、その分析値はアセチル基置換度 2.13、メタクリル基置換度 0.07 であり、極限粘度は 0.46 dl/g であった。

実施例 13

セルロース酢酸エステル（置換度 1.92、極限粘度 1.05 dl/g）15g、ジオキサン 85g を

特開昭51-119088(4)

ウ社製（実施例 9）、弱酸性カチオン交換樹脂として、アンバーライト I R C - 8 4 ローム・アンド・ハース社製（実施例 10）の4種類のカチオン交換樹脂を用いた他は実施例 2 と同じ仕込組成液で 80℃、4 時間反応させた。生成物の精製は実施例 1 と同じ方法で行った。生成物の分析の結果は表 2 に示した。

表 2

	アセチル基 置換度	ブチリル基 置換度	極限粘度
実施例 7	2.14	0.25	0.26 dl/g
8	2.15	0.24	0.27
9	2.12	0.26	0.29
10	2.30	0.08	0.97

実施例 11

セルロース酢酸エステル（置換度 2.60、極限粘度 1.23 dl/g）20g、ジオキサン 85g を攪拌機付の 500 ml 容ガラス製反応器中に入れ、100℃で溶解後、オレイン酸 200g、アン

パーリスト 15 5g を添加し、80℃において2時間反応させた。生成物の精製は実施例 1 と同じ方法で行った。生成物の分析値はアセチル基置換度 1.83、クロトン基置換度 0.07 であり、極限粘度は 0.42 dl/g であった。

実施例 14

カチオン交換樹脂アンパーリスト 15 100g を酢酸でスラリー化し保温外套付の内径 2 cm、長さ 60 cm のガラス管に充填した。保温外套に 85℃の温水を循環させつつ、ガラス管上部からセルロース酢酸エステル（置換度 2.40、極限粘度 1.15 dl/g）10部、酢酸 90部からなる 80℃の溶液を流速 0.8 ml/分 で加え、ガラス管下部から流出させた。流出してくる液の組成は 3 時間後からほぼ一定であり、仕込液とほぼ等濃度となる。流出してきた液を大量の水に注ぎ生成物を析出させ、実施例 1 と同じ方法で精製、分析し

特開 昭51-119088(5)

5. 前記以外の発明者

カワチシカワチキタヤコウ
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭ダウ株式会社内

カサヨセナルイ
片寄照雄

同 上

ホリグチコウイチ
堀口幸一

同 上

ヤマグチマサミ
山口昌美

た。得られた生成物の分析値はアセチル基置換度
2.36、極限粘度0.40 dL/gであつた。

本発明の方法によれば、従来法のように触媒と
して液状の酸を用いることなく、カチオン交換樹
脂を用いるので、反応後、触媒の除去は非常に容
易となり中和処理を要せず単に濾過あるいは遠心
分離のような通常の固液分離の方法により触媒を
完全に除去できる。したがつて、生成物中に触媒
あるいは触媒に由来する不純物が存在しないので、
製品純度が非常に高い特長を有する。これはコー
ティング材料に用いる時、好都合な性質である。

また、液状の酸に比べて装置の腐食性が少ない
ので、高価な材質の反応器を用いる必要が無い利
点を有する。さらにカチオン交換樹脂は反復使用
が可能なる事も大きな利点である。

特許出願人 旭ダウ株式会社